

PRODUCTION OF ION EXCHANGE MEMBRANE-ELECTRODE JOINED BODY

Publication number: JP1301879 (A)

Publication date: 1989-12-06

Inventor(s): TAJIMA HIDEHIKO; UEDA KENJI; SAKANISHI AKIHIRO

Applicant(s): MITSUBISHI HEAVY IND LTD

Classification:


- international: **C25B9/10; C25B1/04; C25B1/46; H01M8/02; H01M8/10; C25B9/06; C25B1/00; H01M8/02; H01M8/10; (IPC1-7): C25B11/20**


- European: **H01M8/10B2**

Application number: JP19880131720 19880531

Priority number(s): JP19880131720 19880531

Also published as:

 **JP8032963 (B)**

 **JP2115906 (C)**

Abstract of JP 1301879 (A)

PURPOSE: To obtain a joined body having low electric resistance, superior adhesion and durability by reducing metal ions adsorbed on one side of an ion exchange membrane to deposit a thin metal layer, charging a soln. of a metal salt and a soln. of a reducing agent on both sides of the membrane and carrying out penetration operation. **CONSTITUTION:** Metal ions from a platinum-amine complex, etc., are adsorbed on one side of an ion exchange membrane by ion exchange and the membrane is immersed in a soln. of a reducing agent such as a borohydride to deposit a thin metal layer of platinum, etc. A soln. of a metal salt such as a metal chloride is charged on the metal layer side of the membrane and a soln. of a reducing agent is allowed to penetrate from the opposite side to deposit a metal layer on the thin metal layer.; An ion exchange membrane-electrode joined body having superior electric current-voltage characteristics is obtd. without using a plating soln. requiring control and adjustment.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平1-301879

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月6日

C 25 B 11/20

6686-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 イオン交換膜 - 電極接合体の製造法

⑯ 特 願 昭63-131720

⑰ 出 願 昭63(1988)5月31日

⑱ 発 明 者 田 島 英 彦 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

⑱ 発 明 者 植 田 健 二 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

⑱ 発 明 者 坂 西 彰 博 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

⑲ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

イオン交換膜 - 電極接合体の製造法

2. 特許請求の範囲

1. イオン交換膜の片面に金属イオンをイオン交換吸着させ、次いで還元剤で該金属イオンを還元して該イオン交換膜の表面内に金属薄層を析出させた後、該イオン交換膜をはさんで該金属薄層面に金属塩溶液を配し、該金属薄層の反対面より還元剤溶液を浸透させて金属層を該金属薄層上に析出させることを特徴とするイオン交換膜 - 電極接合体の製造法。
2. イオン交換膜の両面に金属イオンをイオン交換吸着させ、次いで還元剤で該金属イオンを還元して該イオン交換膜の表面内に金属薄層を析出させた後、該イオン交換膜をはさんで一方の金属薄層面に金属塩溶液を配し、その反対面より還元剤溶液を浸透させて金属層を該金属薄層上に析出させる操作を金属薄層面それぞれについて行うことを特徴とするイ

オン交換膜 - 電極接合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はイオン交換膜を固体電解質とする各種電気化学装置に使用されるイオン交換膜 - 電極接合体の製造法に関するものである。

〔従来の技術〕

イオン交換膜を固体電解質として用いる電気化学的装置には水電解装置、ハロゲン化アルカリ電解装置、燃料電池、酸素分離装置、水素分離装置などがある。これらの装置においては一般にイオン交換膜に電極が一体に接合されたものが用いられる。

従来、イオン交換膜 - 電極接合体の製造法としては電極材料粉末と結着剤との混合物からなる触媒電極をイオン交換膜に加熱圧着する方法(例えば特公昭58-15544号公報)と無電解メッキ法とが知られている。

さらに無電解メッキ法を分類すると特公昭56-36873号公報に記載のイオン交換膜

を隔てて金属塩溶液と還元剤溶液とを配し還元剤をイオン交換膜に浸透させて金属塩溶液側の膜上に金属層を形成させる浸透法と呼ばれる方法と、イオン交換膜に白金族に属する金属イオンをイオン交換吸着させ、次いで水素化ホウ素塩水溶液で処理して該膜の表面内に金属層を析出させ引き続き金属塩と還元剤との混合溶液に浸漬して膜面の金属層を成長させる吸着還元成長法と呼ばれる方法とがある。

〔発明が解決しようとする課題〕

電気化学的装置に用いるイオン交換膜-電極接合体に要求される性質としては電気抵抗が小であること、イオン交換膜に接合される金属層が柔軟性を有していること、イオン交換膜と金属層との接着性が良好であること、接合体使用時において金属層の剥離等がなく耐久性に優れていること、等があり、また、接合体製造のための操作、工程は簡便、短時間であることが望まれている。

上記のような要望があるが、浸透法は操作、

工程は簡便、短時間であるものの不均一な厚みを有する金属層がイオン交換膜上に形成され、イオン交換膜と金属層との接着性が弱く、電気抵抗が大きな接合体が得られるにとどまる。一方吸着還元成長法は浸透法で得られた接合体に比して電気抵抗が小であり接着性にも優れているが金属層を成長させるために金属塩と還元剤との混合溶液を用いるためメッキ浴の調製と管理に細心の注意が必要で、メッキ浴の安定性が失なわれないようにメッキ速度を上げることが難しい、等の操作工程上の問題がある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは鋭意研究した結果、上記浸透法の問題点は金属析出成長のための核形成が不均一に、かつ、接着性悪く進行するためであること、また上記吸着還元成長法の問題点は金属塩と還元剤を混合して用いている限り基本的な解決は見られないことに思い至り、吸着還元成長法における金属塩と還元剤との混合溶液による金属層の成長を排し、新たに金属塩と還元剤と

をイオン交換膜を隔てて配置する浸透操作による金属層の成長を行なうことにより、電気抵抗が小で柔軟性、接着性及び耐久性に優れた接合体をメッキ浴の調製や管理を行なうことなく、しかも、メッキ速度を容易に変更し得る方法が提供できることの知見を得た。

本発明は上記知見によつて完成されたものであつて、

- (1) イオン交換膜の片面に金属イオンをイオン交換吸着させ、次いで還元剤で該金属イオンを還元して該イオン交換膜の表面内に金属薄層を析出させた後、該イオン交換膜をはさんで該金属薄層面に金属塩溶液を配し、該金属薄層の反対面より還元剤溶液を浸透させて金属層を該金属薄層上に析出させることを特徴とするイオン交換膜-電極接合体の製造法及び
- (2) イオン交換膜の両面に金属イオンをイオン交換吸着させ、次いで還元剤で該金属イオンを還元して該イオン交換膜の表面内に金属薄

層を析出させた後、該イオン交換膜をはさんで一方の金属薄層面に金属塩溶液を配し、その反対面より還元剤溶液を浸透させて金属層を該金属薄層上に析出させる操作を金属薄層面それぞれについて行うことを特徴とするイオン交換膜-電極接合体の製造法

である。

本発明において使用されるイオン交換膜としては、スルホン基、カルボキシル基又はホスホン基を有する陽イオン交換膜、もしくは各級アミン基、第四アンモニウム又はスルホニウム基を有する陰イオン交換膜などがあげられる。

本発明においてイオン交換吸着させる金属イオンとしては、アンミン錯イオンもしくはハロゲン錯イオンなどがあげられ、イオン交換吸着させた金属イオンの還元剤としては、水素、次亜リン酸塩、水素化ホウ素化合物又はヒドラジンなどがあげられる。

更に本発明において使用される金属塩としては、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩又は

クロロアンモニウム塩などがあげられ、これら金属塩の還元剤としては、次亜リン酸塩、水素化ホウ素化合物又はヒドラジンなどがあげられる。

以下、本発明の実施例をあげ本発明を更に詳述する。

〔実施例1〕

第1図に示す内径16mmのL型ホルダーにイオン交換膜4(デュポン社製商標名:ナフイオン117)を固定した。L型ホルダーはアクリル樹脂製碎体1a, 1bとパッキン2a, 2bと締め付け金具3a, 3bとから構成され、イオン交換膜4は中央部に固定した。

このホルダーのA室5に注入口7から白金アミン錯体 $[Pt(NH_3)_4Cl_2]$ 0.2%水溶液20mlを注入、30℃で2時間放置の後残液を排出してから水洗した。次にこれを0.2%NaBH₄水溶液に30℃で1時間浸漬しイオン交換膜4中に捕捉されている白金アミン錯体イオンを還元しイオン交換膜4の片面に白金を析出させた。

H₂PtCl₆・6H₂O 水溶液を注入し、同様にしてB室6側の膜面にも金属層を析出させた。

上述の実施例2で得られたイオン交換膜-電極接合体Aと、浸透法によりイオン交換膜に白金を接合して得られたイオン交換膜-電極接合体Bと吸着還元成長法によりイオン交換膜に白金を接合して得られたイオン交換膜-電極接合体Cをそれぞれ水電解槽に用いた時の電流-電圧特性を比較したところ、第2図に示す結果が得られた。

第2図において本発明方法により得られた接合体は浸透法により得られた接合体よりも優れ、吸着還元成長法により得られた接合体に匹敵する電流-電圧特性を示すことがわかる。

〔発明の効果〕

本発明方法により調製、管理を必要とするメッキ浴を使用せずに優れた電流-電圧特性を示すイオン交換膜-電極接合体を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

続いてA室5に3% H₂PtCl₆・6H₂O 水溶液を、B室6に1% NaBH₄ 水溶液を注入し、60℃で15分間浸漬してA室5側の膜面に所定量の金属層を析出させた。

〔実施例2〕

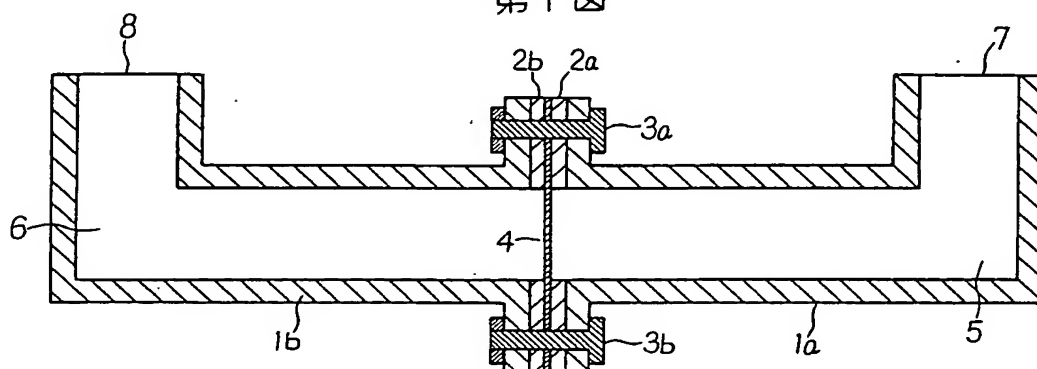
実施例1で用いたL型ホルダーに同じイオン交換膜4を固定し、このホルダーのA室5及びB室6にそれぞれ注入口7及び8から白金アミン錯体 $[Pt(NH_3)_4Cl_2]$ 0.2%水溶液20mlを注入し、30℃で2時間放置の後残液を排出してから水洗した。次にこれを0.2% NaBH₄ 水溶液に30℃で1時間浸漬し、イオン交換膜4中に捕捉されている白金アミン錯体イオンを還元し、イオン交換膜4両面に白金を析出させた。

続いてA室5に3% H₂PtCl₆・6H₂O 水溶液を、B室6に1% NaBH₄ 水溶液を注入し、60℃で15分間浸漬してA室5側の膜面に所定量の金属層を析出させた。さらにL型ホルダーを水洗し、A室5に1% NaBH₄ 水溶液をB室6に3%

第1図は本発明の実施例にかかるイオン交換膜のホルダー断面図、第2図は本発明方法及び従来の浸透法、吸着還元成長法によつて得られたイオン交換膜-電極接合体を水電解槽に用いた場合の電流-電圧特性を示す図である。

代理人	内 田 明
代理人	萩 原 亮 一
代理人	安 西 篤 夫
代理人	平 石 利 子

第1図



第2図

